

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-230024

(P2000-230024A)

(43) 公開日 平成12年8月22日 (2000.8.22)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 F 212/08		C 0 8 F 212/08	
4/64		4/64	
210/16		210/16	
232/00		232/00	
C 0 8 J 5/00	C E T	C 0 8 J 5/00	C E T
		審査請求 未請求 請求項の数 8	O L (全 23 頁)
(21) 出願番号	特願平11-350240	(71) 出願人	000002093 住友化学工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号
(22) 出願日	平成11年12月9日 (1999.12.9)	(72) 発明者	大井 伸夫 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(31) 優先権主張番号	特願平10-353105	(72) 発明者	鈴木 靖朗 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(32) 優先日	平成10年12月11日 (1998.12.11)	(72) 発明者	宮竹 達也 千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100093285 弁理士 久保山 隆 (外2名)

(54) 【発明の名称】 共重合体、その製造方法およびそれからなる成形品

(57) 【要約】

(C) : ホウ素化合物

【課題】 環境汚染の観点で問題視されているハロゲンを含むしない構成をとり得る、透明で、柔軟性、耐熱性に優れた共重合体を提供すること。該共重合体を効率よく製造する方法、並びに、該共重合体からなる、透明で、柔軟性、耐熱性に優れた成形品を提供すること。

【解決手段】 エチレンおよび/または $\alpha$ -オレフィンと、環状オレフィンと、アルケニル芳香族炭化水素とを共重合してなる共重合体であって、該環状オレフィンの共重合組成が0.01~6.6mol%、該アルケニル芳香族炭化水素の共重合組成が3~9.9mol%であり、アルケニル芳香族炭化水素の共重合組成が環状オレフィンの共重合組成の半分より多い共重合体。該共重合体の製造方法であって、下記(A)と、(B)および/または(C)とを用いてなる触媒の存在下、エチレンおよび/または $\alpha$ -オレフィンと、環状オレフィンと、アルケニル芳香族炭化水素とを共重合する共重合体の製造方法、並びに、該共重合体からなる成形品。

(A) : 特定の遷移金属錯体

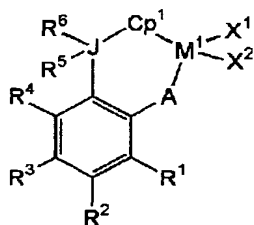
(B) : 有機アルミニウム化合物

## 【特許請求の範囲】

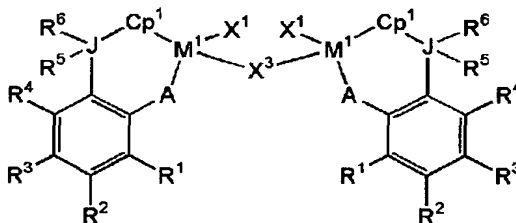
【請求項 1】 エチレンおよび／または  $\alpha$ -オレフィンと、環状オレフィンと、アルケニル芳香族炭化水素とを共重合してなる共重合体であって、該環状オレフィンの共重合組成が 0.01～66mol%、該アルケニル芳香族炭化水素の共重合組成が 3～99mol% であり、アルケニル芳香族炭化水素の共重合組成が環状オレフィンの共重合組成の半分より多いことを特徴とする共重合体。

【請求項 2】 アルケニル芳香族炭化水素の共重合組成が環状オレフィンの共重合組成以上であることを特徴とする請求項 1 記載の共重合体。

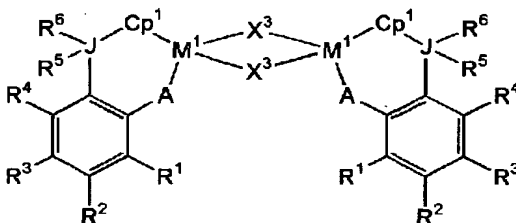
【請求項 3】 結晶性を有しないことを特徴とする請求項 \*



[I]



[II]



[III]

(上記一般式 [I] ～ [III] においてそれぞれ、M<sup>1</sup> は元素の周期律表の第 4 族の遷移金属原子を示し、A は元素の周期律表の第 16 族の原子を示し、J は元素の周期律表の第 14 族の原子を示す。Cp<sup>1</sup> はシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を示す。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリーール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリーールオキシ基または 2 置換アミノ基を示す。X<sup>3</sup> は元素の周期律表の第 16 族の原子を示す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> は任意に結合して環を形成してもよい。一般式 [II] または [III] における二つの M<sup>1</sup>、A、J、Cp<sup>1</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> はそれぞれ同じであっても異なってもよい。)

(B) : 下記 (B 1) ～ (B 3) から選ばれる 1 種以上

\* 1 または 2 記載の共重合体。

【請求項 4】 ガラス転移点が -20～140℃ である請求項 1～3 のいずれかに記載の共重合体。

【請求項 5】 ガラス転移点が 35℃ 以上 60℃ 未満である請求項 1～3 のいずれかに記載の共重合体。

【請求項 6】 請求項 1～5 のいずれかに記載の共重合体の製造方法であって、下記 (A) と、(B) および／または (C) とを用いてなる触媒の存在下、エチレンおよび／または  $\alpha$ -オレフィンと、環状オレフィンと、アルケニル芳香族炭化水素とを共重合することを特徴とする共重合体の製造方法。

(A) : 下記一般式 [I]、[II] または [III] で表される遷移金属錯体

のアルミニウム化合物

(B 1) 一般式 E<sup>1</sup><sub>a</sub>A<sup>1</sup>Z<sub>3-a</sub> で示される有機アルミニウム化合物

(B 2) 一般式 { -A<sup>1</sup>(E<sup>2</sup>) - O - }<sub>b</sub> で示される構造を有する環状のアルミノキサン

(B 3) 一般式 E<sup>3</sup> { -A<sup>1</sup>(E<sup>3</sup>) - O - }<sub>c</sub> A<sup>1</sup>E<sup>3</sup><sub>2</sub> で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(但し、E<sup>1</sup>、E<sup>2</sup> および E<sup>3</sup> は、それぞれ炭化水素基であり、全ての E<sup>1</sup>、全ての E<sup>2</sup> および全ての E<sup>3</sup> は同じであっても異なっても良い。Z は水素原子またはハロゲン原子を表し、全ての Z は同じであっても異なっても良い。a は 0 < a ≤ 3 を満足する数を、b は 2 以上の整数を、c は 1 以上の整数を表す。)

(C) : 下記 (C 1) ～ (C 3) のいずれかのホウ素化合物

(C 1) 一般式 BQ<sup>1</sup>Q<sup>2</sup>Q<sup>3</sup> で表されるホウ素化合

物、

(C2) 一般式  $G' (BQ^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$  で表されるホウ素化合物、

(C3) 一般式  $(L-H)^+ (BQ^1 Q^2 Q^3 Q^4)^-$  で表されるホウ素化合物

(但し、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$  はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基または2置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なっても良い。G'は無機または有機のカチオンであり、Lは中性ルイス塩基であり、 $(L-H)^+$  はブレンステッド酸である。)

【請求項7】請求項1～5のいずれかに記載の共重合体からなることを特徴とする成形品。

【請求項8】成形品が、フィルム、シートまたはパイプであることを特徴とする請求項7記載の成形品。

#### 【発明の詳細な説明】

#### 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はフィルム、シートまたはパイプに好適な共重合体、その製造方法、およびそれらからなる成形品に関する。さらに詳しくは本発明は、ポリ塩化ビニルの代替品（例えばフィルム、シートまたはパイプ）として好適な共重合体、その製造方法、およびそれらからなる成形品に関する。

#### 【0002】

【従来の技術】一般にストレッチフィルムやラップフィルムとして用いられる共重合体には、ポリ塩化ビニルにみられるような弾性回復性や透明性、機械的強度が要求される。しかし、ポリ塩化ビニルは、燃焼時に有害物質が発生する可能性がある等環境汚染に関して問題視されている。現在種々のポリマーによるポリ塩化ビニルの代替が検討されているが、粘弾特性や透明性という点で満足のものがないのが実状である。

【0003】近年、エチレン、プロピレンといったオレフィンの重合の分野では、いわゆるメタロセンや非メタロセンなどの遷移金属化合物を用いてなる触媒の登場により、従来とは違った性質のポリマーを製造することができたり、極めて少量の触媒で多量のポリマーを製造することができるといった進歩がもたらされつつある。

【0004】スチレンに代表されるアルケニル芳香族炭化水素とエチレンとの共重合についてもかかる触媒の適用が提案されており、例えば、特許公報第2623070号には特定の遷移金属化合物と有機アルミニウム化合物とを用いてなるいわゆる均一系チーグラナッタ触媒を用いて得られる、エチレンとスチレンとの疑似ランダム共重合体（フェニル基が結合したメチン炭素原子同士が必ず2個以上のメチレン基によって隔てられていることを特徴とするランダム共重合体）が記載されている。該共重合体は、粘弾特性や透明性に優れたものであり、\*

\* ポリ塩化ビニルの代替として期待されるが、耐溶剤性が低いという点や、耐熱性が十分ではないという点に問題があった。また、該製造法で得られる共重合体は、シンジオタクティックポリスチレンの副生により透明性の低下を招くこともある。

【0005】ノルボルネンに代表される環状オレフィンとエチレンの共重合についてもかかるメタロセン触媒の適用が提案されており、例えば、特開平2-173112号公報ではイソプロピリデン（シクロペンタジエニル）（フルオレニル）チタニウムジクロリドを、特開平5-194641号公報では（第三級ブチルアミド）ジメチル（テトラメチルシクロペンタジエニル）シランチタニウムジクロリドを触媒成分として用いた、ノルボルネンとエチレンとの共重合方法が開示されている。これらの方法で得られる共重合体は耐溶剤性が高く、また、ガラス転移点が非常に高いため耐熱性樹脂としては有用なものであるが、柔軟性という点で、エチレンとスチレンとの共重合体には劣る。

#### 【0006】

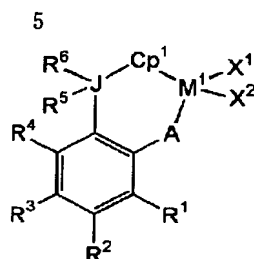
【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたものである。即ち、本発明の課題は、環境汚染の観点で問題視されているハロゲンを含むしない構成をとり得る、透明で、柔軟性、耐熱性に優れた共重合体を提供することにある。さらに本発明の課題は、該共重合体を効率よく製造する方法、並びに、該共重合体からなる、透明で、柔軟性、耐熱性に優れた成形品を提供することにある。

#### 【0007】

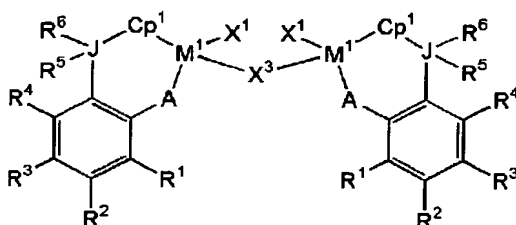
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の目的を達成するために、触媒成分としてメタロセンに代表される遷移金属化合物を用いる製造方法に基礎を置く共重合体の製造について鋭意研究を続け、本発明を完成させるに至った。

【0008】即ち本発明は、エチレンおよび/または $\alpha$ -オレフィンと、環状オレフィンと、アルケニル芳香族炭化水素とを共重合してなる共重合体であって、該環状オレフィンの共重合組成が0.01～66mol%、該アルケニル芳香族炭化水素の共重合組成が3～99mol%であり、アルケニル芳香族炭化水素の共重合組成が環状オレフィンの共重合組成の半分より多い共重合体にかかるものである。また本発明は、該共重合体の製造方法であって、下記(A)と、(B)および/または(C)とを用いてなる触媒の存在下、エチレンおよび/または $\alpha$ -オレフィンと、環状オレフィンと、アルケニル芳香族炭化水素とを共重合する共重合体の製造方法、並びに、該共重合体からなる成形品にかかるものである。

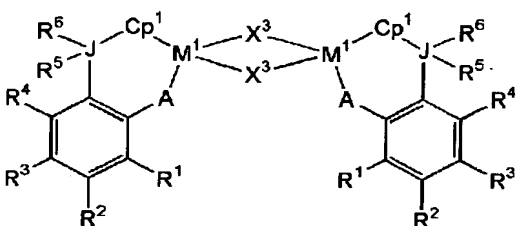
(A)：下記一般式[I]、[II]または[III]で表される遷移金属錯体



[I]



[II]



[III]

(上記一般式 [I] ~ [III] においてそれぞれ、 $M^1$  は元素の周期律表の第4族の遷移金属原子を示し、 $A$  は元素の周期律表の第16族の原子を示し、 $J$  は元素の周期律表の第14族の原子を示す。 $Cp^1$  はシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を示す。 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリールオキシ基または2置換アミノ基を示す。 $X^3$  は元素の周期律表の第16族の原子を示す。 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  は任意に結合して環を形成してもよい。一般式 [II] または [III] における二つの  $M^1$ 、 $A$ 、 $J$ 、 $Cp^1$ 、 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $X^3$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  および  $R^6$  はそれぞれ同じであっても異なってもよい。)

(B) : 下記 (B1) ~ (B3) から選ばれる1種以上のアルミニウム化合物

(B1) 一般式  $E^1 \cdot AlZ_3$  で示される有機アルミニウム化合物

(B2) 一般式  $\{ -Al(E^2) - O - \}_n$  で示される構造を有する環状のアルミノキサン

(B3) 一般式  $E^3 \{ -Al(E^3) - O - \}_n$ 、 $AlE^3_3$  で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(但し、 $E^1$ 、 $E^2$  および  $E^3$  は、それぞれ炭化水素基であり、全ての  $E^1$ 、全ての  $E^2$  および全ての  $E^3$  は同じであっても異なってもよい。 $Z$  は水素原子またはハロゲン原子を表し、全ての  $Z$  は同じであっても異なってもよい。 $a$  は  $0 < a \leq 3$  を満足する数を、 $b$  は2以上の整数を、 $c$  は1以上の整数を表す。)

(C) : 下記 (C1) ~ (C3) のいずれかのホウ素化合物

(C1) 一般式  $BQ^1Q^2Q^3$  で表されるホウ素化合物、

(C2) 一般式  $G^+ (BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$  で表されるホウ素化合物、

(C3) 一般式  $(L-H)^+ (BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$  で表されるホウ素化合物

(但し、 $B$  は3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$  はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基または2置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なってもよい。 $G^+$  は無機または有機のカチオンであり、 $L$  は中性ルイス塩基であり、 $(L-H)^+$  はブレンステッド酸である。)

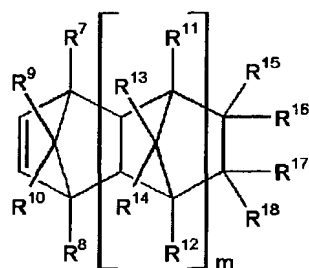
#### 【0009】

【発明の実施の形態】以下、本発明につき、さらに詳しく説明する。本発明の共重合体は、エチレンおよび/または  $\alpha$ -オレフィンと、環状オレフィンと、アルケニル芳香族炭化水素とを共重合してなる共重合体であって、該環状オレフィンの共重合組成が0.01~66mol%、該アルケニル芳香族炭化水素の共重合組成が3~99mol%であり、アルケニル芳香族炭化水素の共重合組成が環状オレフィンの共重合組成の半分より多い共重合体である。

【0010】本発明において使用するエチレンおよび/または  $\alpha$ -オレフィンとは、エチレンのみ、 $\alpha$ -オレフィンのみ、またはエチレンと  $\alpha$ -オレフィンとの混合物のいずれかであり、特に好ましくはエチレンである。

【0011】ここでいう $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素原子数3~20個からなるオレフィン類が好ましく、かかる $\alpha$ -オレフィンの具体例としては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、ノネン-1、デセン-1等の直鎖状オレフィン類、3-メチルブテン-1、3-メチルペンテン-1、4-メチルペンテン-1、5-メチルヘキセン-1等の分岐オレフィン類、ビニルシクロヘキサン等が挙げられる。より好ましい $\alpha$ -オレフィンは、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、4-メチルペンテン-1、またはビニルシクロヘキサンであり、特に好ましくはプロピレンである。本発明においては、かかる $\alpha$ -オレフィンは単独または複数で使用される。

\*



(式中、 $R^7 \sim R^{18}$ はそれぞれ独立に、水素原子、水酸基、アミノ基、ホスフィノ基、または炭素原子数1~20の有機基であり、 $R^{16}$ と $R^{17}$ は環を形成してもよい。 $m$ は0以上の整数を示す。)

【0014】ここに置換基の一員である炭素原子数1~20の有機基の具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、ナフチル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラールキル基；メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基；フェノキシ基等のアリールオキシ基；アセチル基等のアシル基；メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基等のアルコキシカルボニル基、アリールオキシカルボニル基もしくはアラールキルオキシカルボニル基；アセチルオキシ基等のアシルオキシ基；メトキシスルホニル基、エトキシスルホニル基等のアルコキシスルホニル基、アリールオキシスルホニル基もしくはアラールキルオキシスルホニル基；トリメチルシリル基等の置換シリル基；ジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等のジアルキルアミノ基；カルボキシ基；シアノ基；並びに上記アルキル基、アリール基およびアラールキル基の水素原子の一部が水酸基、アミノ基、アシル基、カルボキシ基、アルコキシ基、アルコキシカルボニル基、アシルオキシ基、置換シリル基、アルキルアミノ基もしくはシアノ基で置換された基を挙げることができる。

【0015】 $R^7 \sim R^{18}$ として好ましくは、それぞれ独立に水素原子、炭素原子数1~20のアルキル基、炭素原子数6~20のアリール基、炭素原子数7~20のア

\*【0012】本発明において使用する環状オレフィンとは各種の置換基を有してもよい、4個以上の炭素原子が環を形成し、該環の中に1個の炭素-炭素二重結合を含む化合物のことである。このような環状オレフィンとしては、シクロブテン、シクロペンテン、シクロヘキセン、シクロオクテン等の単環状オレフィン；3-メチルシクロペンテン、4-メチルシクロペンテン、3-メチルシクロヘキセン等の置換単環状オレフィン；ノルボルネン、1, 2-ジヒドロジシクロペンタジエン、テトラシクロドデセン等の多環状オレフィン；5-メチルノルボルネン等の置換多環状オレフィンが例示される。

【0013】これらの中で好ましい環状オレフィンは、下記一般式[IV]で表される化合物である。

[IV]

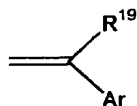
※ラルキル基、炭素原子数1~20のアシル基、炭素原子数2~20のアルコキシカルボニル基、炭素原子数1~20のアシルオキシ基または炭素原子数1~20の2置換シリル基である。

【0016】 $m$ は0以上の整数であり、好ましくは $0 \leq m \leq 3$ の範囲にある整数である。

【0017】一般式[IV]で表される好ましい環状オレフィンの具体例としては、ノルボルネン、5-メチルノルボルネン、5-エチルノルボルネン、5-ブチルノルボルネン、5-フェニルノルボルネン、5-ベンジルノルボルネン、テトラシクロドデセン、トリシクロドセン、トリシクロウンデセン、ペンタシクロペンタデセン、ペンタシクロヘキサデセン、8-メチルテトラシクロドデセン、8-エチルテトラシクロドデセン、5-アセチルノルボルネン、5-アセチルオキシノルボルネン、5-メトキシカルボニルノルボルネン、5-エトキシカルボニルノルボルネン、5-シアノノルボルネン、8-メトキシカルボニルテトラシクロドデセン、8-メチル-8-テトラシクロドデセン、8-シアノテトラシクロドデセン等を列挙することができる。

【0018】重合に際して、これらの環状オレフィンは単独または複数で使用される。

【0019】本発明において使用するアルケニル芳香族炭化水素として好ましくは、下記一般式[V]で表される化合物である。



[V]

(式中、 $R^{19}$ は水素原子または炭素原子数1～20のアルキル基であり、 $Ar$ は炭素原子数6～25の芳香族炭化水素基を示す。)

【0020】 $R^{19}$ は水素原子または炭素原子数1～20のアルキル基であり、炭素原子数1～20のアルキル基の具体例としてはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、オクチル基、ドデシル基等を挙げることができる。好ましくは、水素原子またはメチル基である。

【0021】 $Ar$ は炭素原子数6～25の芳香族炭化水素基であり、その具体例としてはフェニル基、トリル基、キシリル基、第三級ブチルフェニル基、ビニルフェニル基、ナフチル基、フェナントリル基、アントラセニル基、ベンジル基等を挙げることができる。好ましくは、フェニル基、トリル基、キシリル基、第三級ブチルフェニル基、ビニルフェニル基またはナフチル基である。

【0022】かかるアルケニル芳香族炭化水素の具体例としては、スチレン、2-フェニルプロピレン、2-フェニルブテン、3-フェニルプロピレン等のアルケニルベンゼン；*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、*m*-エチルスチレン、*o*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、2,5-ジメチルスチレン、3,4-ジメチルスチレン、3,5-ジメチルスチレン、3-メチル-5-エチルスチレン、*p*-第3級ブチルスチレン、*p*-第2級ブチルスチレンなどのアルキルスチレン；1-ビニルナフタレン等のアルケニルナフタレン等を列挙することができる。本発明で使用するアルケニル芳香族炭化水素として好ましくは、スチレン、*p*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-第3級ブチルスチレン、2-フェニルプロピレン、または1-ビニルナフタレンであり、特に好ましくはスチレンである。

【0023】重合に際しては上記以外に他のビニル化合物を共重合させることができる。かかるビニル化合物の具体例としては、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、アクリル酸、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、アクリロニトリル、酢酸ビニル等を列挙することができる。

【0024】本発明の共重合体においては、環状オレフィンの共重合組成が0.01～66mol%である。環状オレフィンの共重合組成がこの範囲にあると、特に耐溶性、耐熱性に優れ、好ましい。より好ましい環状オレフィンの共重合組成は0.1～40mol%であり、\*

\*特に好ましい環状オレフィンの共重合組成は1～30mol%である。かかる環状オレフィンの共重合組成は、 $^1H$ -NMRスペクトルや $^{13}C$ -NMRスペクトルにより容易に求められる。

【0025】本発明の共重合体においては、アルケニル芳香族炭化水素の共重合組成が3～99mol%である。アルケニル芳香族炭化水素の共重合組成がこの範囲にあると、特に耐熱性、柔軟性に優れ、屈折率が高く、好ましい。より好ましいアルケニル芳香族炭化水素の共重合組成は3～55mol%であり、特に好ましいアルケニル芳香族炭化水素の共重合組成は5～45mol%である。かかるアルケニル芳香族炭化水素の共重合組成は、 $^1H$ -NMRスペクトルや $^{13}C$ -NMRスペクトルにより容易に求められる。

【0026】本発明の共重合体において、アルケニル芳香族炭化水素の共重合組成は環状オレフィンの共重合組成の半分より多い。共重合組成がこの範囲であると、耐熱性と弾性回復性のバランスに優れる。アルケニル芳香族炭化水素の共重合組成が環状オレフィンの共重合組成の半分以下の場合、特に弾性回復性が低下することがある。より好ましくは本発明の共重合体のアルケニル芳香族炭化水素の共重合組成は環状オレフィンの共重合組成以上である。

【0027】本発明の共重合体としては屈折率の高い共重合体を得られる。かかる共重合体は剛性の向上のためフィラー等を用いた場合にも透明性が損なわれにくい。

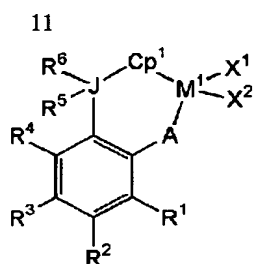
【0028】本発明の共重合体は、透明性の観点から、結晶性を有しない非晶性の共重合体であることが好ましい。結晶性を有しないことは、示差走査熱量計(DSC)で測定した融解曲線で融点を実質的に示さないことにより確認できる。

【0029】本発明の共重合体において、アルケニル芳香族炭化水素の共重合組成と環状オレフィンの共重合組成の和は10mol%以上であることが好ましい。共重合組成の和がこの範囲であると、共重合体は非晶性になり、透明性に優れる。

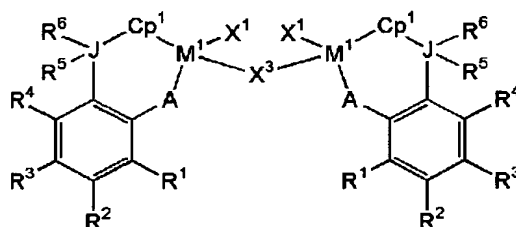
【0030】本発明の共重合体のガラス転移点( $T_g$ )は通常-20～170℃である。好ましくは $T_g$ が-20～140℃の共重合体であり、さらに好ましくは $T_g$ が30～100℃の共重合体である。特に好ましくは $T_g$ が35℃以上60℃未満の共重合体である。ここでいう $T_g$ は示差走査熱量計(DSC)で測定される。

【0031】かかる本発明の共重合体は、例えば、下記(A)と、(B)および/または(C)とを用いてなる触媒の存在下、エチレンおよび/または $\alpha$ -オレフィンと、環状オレフィンと、アルケニル芳香族炭化水素とを共重合することにより高い重合活性で製造できる。

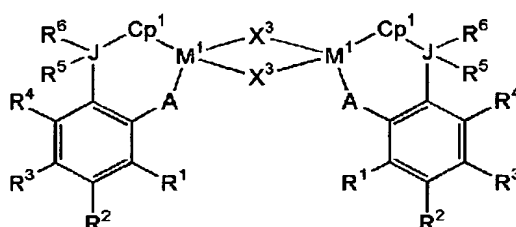
(A)：下記一般式[I]、[II]または[III]で表される遷移金属錯体



[ I ]



[ II ]



[ III ]

(上記一般式 [I] ~ [III] においてそれぞれ、M' は元素の周期律表の第4族の遷移金属原子を示し、A は元素の周期律表の第16族の原子を示し、J は元素の周期律表の第14族の原子を示す。Cp<sup>1</sup> はシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基を示す。X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> はそれぞれ独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アリーール基、置換シリル基、アルコキシ基、アラルキルオキシ基、アリーールオキシ基または2置換アミノ基を示す。X<sup>3</sup> は元素の周期律表の第16族の原子を示す。R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> は任意に結合して環を形成してもよい。一般式 [II] または [III] における二つの M'、A、J、Cp<sup>1</sup>、X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、X<sup>3</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup> および R<sup>6</sup> はそれぞれ同じであっても異なってもよい。)

(B) : 下記 (B1) ~ (B3) から選ばれる1種以上のアルミニウム化合物

(B1) 一般式 E<sup>1</sup>AlZ<sub>a</sub> で示される有機アルミニウム化合物

(B2) 一般式 { -A1(E<sup>2</sup>) - O - }<sub>b</sub> で示される構造を有する環状のアルミノキサン

(B3) 一般式 E<sup>3</sup> { -A1(E<sup>3</sup>) - O - }<sub>c</sub> で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(但し、E<sup>1</sup>、E<sup>2</sup> および E<sup>3</sup> は、それぞれ炭化水素基であり、全ての E<sup>1</sup>、全ての E<sup>2</sup> および全ての E<sup>3</sup> は同じであっても異なってもよい。Z は水素原子またはハロゲン原子を表し、全ての Z は同じであっても異なってもよい。a は 0 < a ≤ 3 を満足する数を、b は 2 以上の整数を、c は 1 以上の整数を表す。)

(C) : 下記 (C1) ~ (C3) のいずれかのホウ素化合物

(C1) 一般式 BQ<sup>1</sup>Q<sup>2</sup>Q<sup>3</sup> で表されるホウ素化合物、

(C2) 一般式 G<sup>+</sup>(BQ<sup>1</sup>Q<sup>2</sup>Q<sup>3</sup>Q<sup>4</sup>)<sup>-</sup> で表されるホウ素化合物、

(C3) 一般式 (L-H)<sup>+</sup>(BQ<sup>1</sup>Q<sup>2</sup>Q<sup>3</sup>Q<sup>4</sup>)<sup>-</sup> で表されるホウ素化合物

(但し、B は3価の原子価状態のホウ素原子であり、Q<sup>1</sup> ~ Q<sup>4</sup> はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基または2置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なってもよい。G<sup>+</sup> は無機または有機のカチオンであり、L は中性ルイス塩基であり、(L-H)<sup>+</sup> はブレンステッド酸である。)

以下、該製造方法についてさらに詳しく説明する。

【0032】(A) 遷移金属錯体

一般式 [I]、[II] または [III] において、M' で示される遷移金属原子とは、元素の周期律表(IUPAC無機化学命名法改訂版1989)の第4族の遷移金属元素を示し、たとえばチタニウム原子、ジルコニウム原子、ハフニウム原子などがあげられる。好ましくはチタニウム原子またはジルコニウム原子である。

【0033】一般式 [I]、[II] または [III] において A として示される元素の周期律表の第16族の原子としては、たとえば酸素原子、硫黄原子、セレン原子などがあげられ、好ましくは酸素原子である。

【0034】一般式 [I]、[II] または [III] において J として示される元素の周期律表の第14族の原子

としては、たとえば炭素原子、ケイ素原子、ゲルマニウム原子などがあげられ、好ましくは炭素原子またはケイ素原子である。本発明においては、Jとして特に好ましくは炭素原子である。

【0035】置換基Cp<sup>1</sup>として示されるシクロペンタジエン形アニオン骨格を有する基としては、たとえばη<sup>5</sup>-（置換）シクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup>-（置換）インデニル基、η<sup>5</sup>-（置換）フルオレニル基などである。具体的に例示すれば、たとえばη<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup>-メチルシクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup>-ジメチルシクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup>-トリメチルシクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup>-テトラメチルシクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup>-エチルシクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup>-n-プロピルシクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup>-イソプロピルシクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup>-n-ブチルシクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup>-sec-ブチルシクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup>-tert-ブチルシクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup>-n-ペンチルシクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup>-ネオペンチルシクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup>-n-ヘキシルシクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup>-n-オクチルシクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup>-フェニルシクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup>-ナフチルシクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup>-トリメチルシリルシクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup>-トリエチルシリルシクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup>-tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup>-インデニル基、η<sup>5</sup>-メチルインデニル基、η<sup>5</sup>-ジメチルインデニル基、η<sup>5</sup>-エチルインデニル基、η<sup>5</sup>-n-プロピルインデニル基、η<sup>5</sup>-イソプロピルインデニル基、η<sup>5</sup>-n-ブチルインデニル基、η<sup>5</sup>-sec-ブチルインデニル基、η<sup>5</sup>-tert-ブチルインデニル基、η<sup>5</sup>-n-ペンチルインデニル基、η<sup>5</sup>-ネオペンチルインデニル基、η<sup>5</sup>-n-ヘキシルインデニル基、η<sup>5</sup>-n-オクチルインデニル基、η<sup>5</sup>-n-デシルインデニル基、η<sup>5</sup>-フェニルインデニル基、η<sup>5</sup>-メチルフェニルインデニル基、η<sup>5</sup>-ナフチルインデニル基、η<sup>5</sup>-トリメチルシリルインデニル基、η<sup>5</sup>-トリエチルシリルインデニル基、η<sup>5</sup>-tert-ブチルジメチルシリルインデニル基、η<sup>5</sup>-テトラヒドロインデニル基、η<sup>5</sup>-フルオレニル基、η<sup>5</sup>-メチルフルオレニル基、η<sup>5</sup>-ジメチルフルオレニル基、η<sup>5</sup>-エチルフルオレニル基、η<sup>5</sup>-ジェチルフルオレニル基、η<sup>5</sup>-n-プロピルフルオレニル基、η<sup>5</sup>-ジ-n-プロピルフルオレニル基、η<sup>5</sup>-イソプロピルフルオレニル基、η<sup>5</sup>-ジイソプロピルフルオレニル基、η<sup>5</sup>-n-ブチルフルオレニル基、η<sup>5</sup>-sec-ブチルフルオレニル基、η<sup>5</sup>-tert-ブチルフルオレニル基、η<sup>5</sup>-ジ-n-ブチルフルオレニル基、η<sup>5</sup>-ジ-sec-ブチルフルオレニル基、η<sup>5</sup>-ジ-tert-ブチルフルオレニル基、η<sup>5</sup>-n-ペンチルフルオレニル基、η<sup>5</sup>-ネオペンチルフルオレニル

基、η<sup>5</sup>-n-ヘキシルフルオレニル基、η<sup>5</sup>-n-オクチルフルオレニル基、η<sup>5</sup>-n-デシルフルオレニル基、η<sup>5</sup>-n-ドデシルフルオレニル基、η<sup>5</sup>-フェニルフルオレニル基、η<sup>5</sup>-ジフェニルフルオレニル基、η<sup>5</sup>-メチルフェニルフルオレニル基、η<sup>5</sup>-ナフチルフルオレニル基、η<sup>5</sup>-トリメチルシリルフルオレニル基、η<sup>5</sup>-ビス-トリメチルシリルフルオレニル基、η<sup>5</sup>-トリエチルシリルフルオレニル基、η<sup>5</sup>-tert-ブチルジメチルシリルフルオレニル基などがあげられ、好ましくはη<sup>5</sup>-シクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup>-メチルシクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup>-tert-ブチルシクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup>-テトラメチルシクロペンタジエニル基、η<sup>5</sup>-インデニル基、またはη<sup>5</sup>-フルオレニル基である。

【0036】置換基X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>またはR<sup>6</sup>におけるハロゲン原子としては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などが例示され、好ましくは塩素原子または臭素原子であり、より好ましくは塩素原子である。

【0037】置換基X<sup>1</sup>、X<sup>2</sup>、R<sup>1</sup>、R<sup>2</sup>、R<sup>3</sup>、R<sup>4</sup>、R<sup>5</sup>またはR<sup>6</sup>におけるアルキル基としては、炭素原子数1~20のアルキル基が好ましく、たとえばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、n-ペンチル基、ネオペンチル基、アミル基、n-ヘキシル基、n-オクチル基、n-デシル基、n-ドデシル基、n-ペンタデシル基、n-エイコシル基などがあげられ、より好ましくはメチル基、エチル基、イソプロピル基、tert-ブチル基またはアミル基である。

【0038】これらのアルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子で置換されていてもよい。ハロゲン原子で置換された炭素原子数1~20のアルキル基としては、たとえばフルオロメチル基、ジフルオロメチル基、トリフルオロメチル基、クロロメチル基、ジクロロメチル基、トリクロロメチル基、ブロモメチル基、ジブロモメチル基、トリブロモメチル基、ヨードメチル基、ジヨードメチル基、トリヨードメチル基、フルオロエチル基、ジフルオロエチル基、トリフルオロエチル基、テトラフルオロエチル基、ペンタフルオロエチル基、クロロエチル基、ジクロロエチル基、トリクロロエチル基、テトラクロロエチル基、ペンタクロロエチル基、ブロモエチル基、ジブロモエチル基、トリブロモエチル基、テトラブロモエチル基、ペンタブロモエチル基、パーフルオロプロピル基、パーフルオロブチル基、パーフルオロペンチル基、パーフルオロヘキシル基、パーフルオロオクチル基、パーフルオロドデシル基、パーフルオロペンタデシル基、パーフルオロエイコシル基、パークロロプロピル基、パークロロブチル基、パークロロペンチル基、パークロロヘキシル基、パークロロオクチル基、パークロロドデシル基、



パークロロペンタデシル基、パークロロエイコシル基、パーブロモプロピル基、パーブロモブチル基、パーブロモペンチル基、パーブロモヘキシル基、パーブロモオクチル基、パーブロモドデシル基、パーブロモペンタデシル基、パーブロモエイコシル基などがあげられる。またこれらのアルキル基はいずれも、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0039】置換基 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ または $R^6$ におけるアラルキル基としては、炭素原子数7~20のアラルキル基が好ましく、たとえばベンジル基、(2-メチルフェニル)メチル基、(3-メチルフェニル)メチル基、(4-メチルフェニル)メチル基、(2,3-ジメチルフェニル)メチル基、(2,4-ジメチルフェニル)メチル基、(2,5-ジメチルフェニル)メチル基、(2,6-ジメチルフェニル)メチル基、(3,4-ジメチルフェニル)メチル基、(4,6-ジメチルフェニル)メチル基、(2,3,4-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,6-トリメチルフェニル)メチル基、(3,4,5-トリメチルフェニル)メチル基、(2,4,6-トリメチルフェニル)メチル基、(2,3,4,5-テトラメチルフェニル)メチル基、(2,3,4,6-テトラメチルフェニル)メチル基、(2,3,5,6-テトラメチルフェニル)メチル基、(ペンタメチルフェニル)メチル基、(エチルフェニル)メチル基、(n-プロピルフェニル)メチル基、(イソプロピルフェニル)メチル基、(n-ブチルフェニル)メチル基、(sec-ブチルフェニル)メチル基、(tert-ブチルフェニル)メチル基、(n-ペンチルフェニル)メチル基、(ネオペンチルフェニル)メチル基、(n-ヘキシルフェニル)メチル基、(n-オクチルフェニル)メチル基、(n-デシルフェニル)メチル基、(n-ドデシルフェニル)メチル基、(n-テトラデシルフェニル)メチル基、ナフチルメチル基、アントラセニルメチル基などがあげられ、より好ましくはベンジル基である。これらのアラルキル基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0040】置換基 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ または $R^6$ におけるアリール基としては、炭素原子数6~20のアリール基が好ましく、たとえばフェニル基、2-トリル基、3-トリル基、4-トリル基、2,3-キシリル基、2,4-キシリル基、2,5-キシリル基、2,6-キシリル基、3,4-キシリル基、3,5-キシリル基、2,3,4-トリメチルフェニル

基、2,3,5-トリメチルフェニル基、2,3,6-トリメチルフェニル基、2,4,6-トリメチルフェニル基、3,4,5-トリメチルフェニル基、2,3,4,5-テトラメチルフェニル基、2,3,4,6-テトラメチルフェニル基、2,3,5,6-テトラメチルフェニル基、ペンタメチルフェニル基、エチルフェニル基、n-プロピルフェニル基、イソプロピルフェニル基、n-ブチルフェニル基、sec-ブチルフェニル基、tert-ブチルフェニル基、n-ペンチルフェニル基、ネオペンチルフェニル基、n-ヘキシルフェニル基、n-オクチルフェニル基、n-デシルフェニル基、n-ドデシルフェニル基、n-テトラデシルフェニル基、ナフチル基、アントラセニル基などがあげられ、より好ましくはフェニル基である。これらのアリール基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0041】置換基 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ または $R^6$ における置換シリル基とは炭化水素基で置換されたシリル基であって、ここで炭化水素基としては、たとえばメチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、sec-ブチル基、tert-ブチル基、イソブチル基、n-ペンチル基、n-ヘキシル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数1~10のアルキル基、フェニル基などのアリール基などがあげられる。かかる炭素原子数1~20の置換シリル基としては、たとえばメチルシリル基、エチルシリル基、フェニルシリル基などの炭素原子数1~20の1置換シリル基、ジメチルシリル基、ジエチルシリル基、ジフェニルシリル基などの炭素原子数2~20の2置換シリル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、トリ-n-プロピルシリル基、トリイソプロピルシリル基、トリ-n-ブチルシリル基、トリsec-ブチルシリル基、トリtert-ブチルシリル基、トリイソブチルシリル基、tert-ブチル-ジメチルシリル基、トリ-n-ペンチルシリル基、トリ-n-ヘキシルシリル基、トリシクロヘキシルシリル基、トリフェニルシリル基などの炭素原子数3~20の3置換シリル基などがあげられ、好ましくはトリメチルシリル基、tert-ブチルジメチルシリル基、またはトリフェニルシリル基である。これらの置換シリル基はいずれもその炭化水素基が、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0042】置換基 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ または $R^6$ におけるアルコキシ基としては、炭

素原子数1～20のアルコキシ基が好ましく、たとえばメトキシ基、エトキシ基、*n*-プロポキシ基、イソプロポキシ基、*n*-ブトキシ基、*sec*-ブトキシ基、*tert*-ブトキシ基、*n*-ペントキシ基、ネオペントキシ基、*n*-ヘキソキシ基、*n*-オクトキシ基、*n*-ドデソキシ基、*n*-ペンタデソキシ基、*n*-イコソキシ基などがあげられ、より好ましくはメトキシ基、エトキシ基、または*tert*-ブトキシ基である。これらのアルコキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0043】置換基 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ または $R^6$ におけるアラルキルオキシ基としては、炭素原子数7～20のアラルキルオキシ基が好ましく、たとえばベンジルオキシ基、(2-メチルフェニル)メトキシ基、(3-メチルフェニル)メトキシ基、(4-メチルフェニル)メトキシ基、(2, 3-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 6-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3, 4-ジメチルフェニル)メトキシ基、(3, 5-ジメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4, 5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 4, 6-トリメチルフェニル)メトキシ基、(3, 4, 5-トリメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4, 5-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 4, 6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(2, 3, 5, 6-テトラメチルフェニル)メトキシ基、(ペンタメチルフェニル)メトキシ基、(エチルフェニル)メトキシ基、(*n*-プロピルフェニル)メトキシ基、(イソプロピルフェニル)メトキシ基、(*n*-ブチルフェニル)メトキシ基、(*sec*-ブチルフェニル)メトキシ基、(*tert*-ブチルフェニル)メトキシ基、(*n*-ヘキシルフェニル)メトキシ基、(*n*-オクチルフェニル)メトキシ基、(*n*-デシルフェニル)メトキシ基、(*n*-テトラデシルフェニル)メトキシ基、ナフチルメトキシ基、アントラセニルメトキシ基などがあげられ、より好ましくはベンジルオキシ基である。これらのアラルキルオキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0044】置換基 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ または $R^6$ におけるアリールオキシ基として

は、炭素原子数6～20のアリールオキシ基が好ましく、たとえばフェノキシ基、2-メチルフェノキシ基、3-メチルフェノキシ基、4-メチルフェノキシ基、2, 3-ジメチルフェノキシ基、2, 4-ジメチルフェノキシ基、2, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 6-ジメチルフェノキシ基、3, 4-ジメチルフェノキシ基、3, 5-ジメチルフェノキシ基、2, 3, 4-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 6-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 4, 6-トリメチルフェノキシ基、3, 4, 5-トリメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 5-テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 4, 6-テトラメチルフェノキシ基、2, 3, 5, 6-テトラメチルフェノキシ基、ペンタメチルフェノキシ基、エチルフェノキシ基、*n*-プロピルフェノキシ基、イソプロピルフェノキシ基、*n*-ブチルフェノキシ基、*sec*-ブチルフェノキシ基、*tert*-ブチルフェノキシ基、*n*-ヘキシルフェノキシ基、*n*-オクチルフェノキシ基、*n*-デシルフェノキシ基、*n*-テトラデシルフェノキシ基、ナフトキシ基、アントラセノキシ基などがあげられる。これらのアリールオキシ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基またはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0045】置換基 $X^1$ 、 $X^2$ 、 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ または $R^6$ における2置換アミノ基とは2つの炭化水素基で置換されたアミノ基であって、ここで炭化水素基としては、たとえばメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、*sec*-ブチル基、*tert*-ブチル基、イソブチル基、*n*-ペンチル基、*n*-ヘキシル基、シクロヘキシル基などの炭素原子数1～10のアルキル基、フェニル基などの炭素原子数6～10のアリール基、炭素原子数7～10のアラルキル基などがあげられる。かかる炭素原子数1～10の炭化水素基で置換された2置換アミノ基としては、たとえばジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基、ジ-*n*-プロピルアミノ基、ジイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ブチルアミノ基、ジ-*sec*-ブチルアミノ基、ジ-*tert*-ブチルアミノ基、ジイソブチルアミノ基、*tert*-ブチルイソプロピルアミノ基、ジ-*n*-ヘキシルアミノ基、ジ-*n*-オクチルアミノ基、ジ-*n*-デシルアミノ基、ジフェニルアミノ基、ビストリメチルシリルアミノ基、ビス-*tert*-ブチルジメチルシリルアミノ基などがあげられ、好ましくはジメチルアミノ基またはジエチルアミノ基である。これらの2置換アミノ基はいずれも、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子、メトキシ基、エトキシ基等のアルコキシ基、フェノキシ基などのアリールオキシ基ま

たはベンジルオキシ基などのアラルキルオキシ基などで一部が置換されていてもよい。

【0046】置換基 $R^1$ 、 $R^2$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ および $R^6$ は、任意に結合して環を形成していてもよい。

【0047】好ましくは $R^1$ は、アルキル基、アラルキル基、アリール基または置換シリル基である。好ましくは $X^1$ および $X^2$ は、それぞれ独立にハロゲン原子、アルキル基、アラルキル基、アルコキシ基、アリールオキシ基または2置換アミノ基であり、更に好ましくはハロゲン原子またはアルコキシ基である。

【0048】一般式【II】または【III】において $X^3$ として示される元素の周期律表の第16族の原子としては、例えば酸素原子、硫黄原子、セレン原子などが挙げられ、好ましくは酸素原子である。

【0049】一般式【I】で表される遷移金属錯体としては、例えばメチレン(シクロペンタジエニル)(3, 5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(シクロペンタジエニル)(3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(シクロペンタジエニル)(3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、

【0050】メチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3, 5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(メチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、

【0051】メチレン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3, 5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(tert-ブチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、

【0052】メチレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3, 5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(テトラメチルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、

【0053】メチレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3, 5-ジメチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-フェニル-2-フェノキシ)チタニウムジクロライド、メチレン(トリメチルシリルシクロペンタジエニル)(3-tert-ブチルジメチルシリル-5-

-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、  
 イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-  
 フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、  
 イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル)  
 (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-  
 2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピ  
 リデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチ  
 ルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジ  
 クロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジ  
 エニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-  
 フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデ  
 ン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブ  
 チル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロ  
 ライド、

10 エニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (メチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0057】イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、イソプロピリデン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、

【0058】イソプロピリデン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3，5－ジメチル－2－フェノキシ）チタニウムジクロライド、イソプロピリデン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3－tert－ブチル－2－フェノキシ）チタニウムジクロライド、イソプロピリデン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3－tert－ブチル－5－メチル－2－フェノキシ）チタニウムジクロライド、イソプロピリデン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3－フェニル－2－フェノキシ）チタニウムジクロライド、イソプロピリデン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3－tert－ブチルジメチルシリル－5－メチル－2－フェノキシ）チタニウムジクロライド、イソプロピリデン（テトラメチルシクロペンタジエニル）（3－トリメチルシリル－5－メチル－2－フェノキシ）チタニウムジクロライド、イ

【0063】ジフェニルメチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (tert-ブチルシクロペンタジエニル) (3-

ーtert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)  
チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (tert-  
ブチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブ  
チル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロ  
ライド、

【0064】ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロ  
ペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキ  
シ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テ  
トラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブ  
チル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフ  
ェニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル)  
(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキ  
シ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (テ  
トラメチルシクロペンタジエニル) (3-フェニル-2  
-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメ  
チレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-tert-  
ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェ  
ノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン  
(テトラメチルシクロペンタジエニル) (3-トリメチ  
ルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジ  
クロライド、ジフェニルメチレン (テトラメチルシクロ  
ペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メトキ  
シ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェ  
ニルメチレン (テトラメチルシクロペンタジエニル)  
(3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキ  
シ) チタニウムジクロライド、

【0065】ジフェニルメチレン (トリメチルシリルシ  
クロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノ  
キシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン  
(トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-  
ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライ  
ド、ジフェニルメチレン (トリメチルシリルシクロペン  
タジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-  
5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライ  
ド、ジフェニルメチレン (トリメチルシリルシクロペン  
タジエニル) (3-トリメチルシリル-5-メチル-2  
-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメ  
チレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-  
tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ)  
チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレン (トリメ  
チルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブ  
チル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロ  
ライド、

【0066】ジフェニルメチレン (フルオレニル)  
(3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジク

ロライド、ジフェニルメチレン (フルオレニル) (3-  
tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロ  
ライド、ジフェニルメチレン (フルオレニル) (3-tert-  
ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニ  
ウムジクロライド、ジフェニルメチレン (フルオレニ  
ル) (3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジク  
ロライド、ジフェニルメチレン (フルオレニル) (3-  
tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フ  
ェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェニルメチレ  
ン (フルオレニル) (3-トリメチルシリル-5-メチ  
ル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジフェ  
ニルメチレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル  
-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロラ  
イド、ジフェニルメチレン (フルオレニル) (3-tert-  
ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウ  
ムジクロライドなどや、これらの化合物のチタニウムを  
ジルコニウム、またはハフニウムに変更した化合物、ジ  
クロライドをジプロミド、ジアイオダイド、ビス (ジメ  
チルアミド)、ビス (ジエチルアミド)、ジ-n-ブト  
キシド、またはジイソプロポキシドに変更した化合物、  
(シクロペンタジエニル) を (ジメチルシクロペンタジ  
エニル)、(トリメチルシクロペンタジエニル)、(n-  
ブチルシクロペンタジエニル)、(tert-ブチル  
ジメチルシリルシクロペンタジエニル)、または (イン  
デニル) に変更した化合物、(3, 5-ジメチル-2-  
フェノキシ) を (2-フェノキシ)、(3-メチル-2  
-フェノキシ)、(3, 5-ジ-tert-ブチル-2  
-フェノキシ)、(3-フェニル-5-メチル-2-フ  
ェノキシ)、(3-tert-ブチルジメチルシリル-  
2-フェノキシ)、または (3-トリメチルシリル-2  
-フェノキシ) に変更した化合物などといった一般式  
[I] における J が炭素原子である遷移金属錯体ならび  
に、

【0067】ジメチルシリレン (シクロペンタジエニ  
ル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメ  
チルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-メチル-  
2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシ  
リレン (シクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-  
2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシ  
リレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-ブチ  
ル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチ  
ルシリレン (シクロペンタジエニル) (3-tert-  
ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジク  
ロライド、ジメチルシリレン (シクロペンタジエニル)  
(3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チ  
タニウムジクロライド、ジメチルシリレン (シクロペン  
タジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノ  
キシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン (シ  
クロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチル  
シリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジク

【0069】ジメチルシリレン（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）（2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）（3-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン（*n*-ブチルシクロペンタジエニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン（*n*-ブチルシクロペンタ

【0071】ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロラ

【0072】ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジメチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン (トリメチルシリルシクロペンタジエニル) (5-メチル-3-トリメチルシリル-2-フェノキシ) チタニ

【0074】ジメチルシリレン（フルオレニル）（2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン（フルオレニル）（3-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン（フルオレニル）（3, 5-ジメチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン（フルオレニル）（3-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン（フルオレニル）（3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン（フルオレニル）（3, 5-ジ-tert-ブチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン（フルオレニル）（5-メチル-3-フェニル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン（フルオレニル）（3-tert-ブチルジメチルシリル-5-メチル-2-フェノキシ）チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン（フルオレニル）（5-メチル-3-トリメ



チルシリル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-メトキシ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (3-tert-ブチル-5-クロロ-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン (フルオレニル) (3, 5-ジアミル-2-フェノキシ) チタニウムジクロライド、ジメチルシリレン (テトラメチルシクロペンタジエニル) (1-ナフトキシ-2-イル) チタンジクロライドなどや、これらの化合物の (シクロペンタジエニル) を (ジメチルシクロペンタジエニル)、 (トリメチルシクロペンタジエニル)、 (エチルシクロペンタジエニル)、 (n-プロピルシクロペンタジエニル)、 (イソプロピルシクロペンタジエニル)、 (sec-ブチルシクロペンタジエニル)、 (イソブチルシクロペンタジエニル)、 (tert-ブチルジメチルシリルシクロペンタジエニル)、 (フェニルシクロペンタジエニル)、 (メチルインデニル)、または (フェニルインデニル) に変更した化合物、 (2-フェノキシ) を (3-フェニル-2-フェノキシ)、 (3-トリメチルシリル-2-フェノキシ)、または (3-tert-ブチルジメチルシリル-2-フェノキシ) に変更した化合物、ジメチルシリレンをジエチルシリレン、ジフェニルシリレン、またはジメトキシシリレンに変更した化合物、チタニウムをジルコニウム、またはハフニウムに変更した化合物、ジクロライドをジプロミド、ジアイオダイド、ビス (ジメチルアミド)、ビス (ジエチルアミド)、ジ-n-ブトキシド、またはジイソプロポキシドに変更した化合物といった一般式 [I] における J が炭素原子以外の元素の周期律表の第14族の原子である遷移金属錯体が挙げられる。

【0075】上記一般式 [I] で表される遷移金属錯体は、たとえばWO97/03992号公開明細書に記載の方法で製造される。また上記一般式 [II] または [III] で表される遷移金属錯体は、上記一般式 [I] で表される遷移金属錯体を、それぞれ0.5倍モル量または1モル倍量の水と反応させることにより製造される。その際、上記一般式 [I] で表される遷移金属錯体と必要量の水を直接反応させる方法、必要量の水を含んだ炭化水素等の溶媒中に上記一般式 [I] で表される遷移金属錯体を投入する方法、乾燥させた炭化水素等の溶媒に上記一般式 [I] で表される遷移金属錯体を投入し、さらに必要量の水を含んだ不活性ガス等を流通させる方法等を採用することができる。

#### 【0076】(B) アルミニウム化合物

本発明において用いるアルミニウム化合物 (B) としては、下記 (B1) ~ (B3) から選ばれる1種以上のアルミニウム化合物である。

(B1) 一般式  $E^1 \cdot AlZ_3$  で示される有機アルミニウム化合物

(B2) 一般式  $\{-Al(E^2)-O-\}$  で示される構造を有する環状のアルミノキサン

(B3) 一般式  $E^3 \{-Al(E^3)-O-\}$   $AlE^3_3$  で示される構造を有する線状のアルミノキサン

(但し、 $E^1$ 、 $E^2$ 、および $E^3$ は、それぞれ炭化水素基であり、全ての $E^1$ 、全ての $E^2$ および全ての $E^3$ は同じであっても異なっても良い。 $Z$ は水素原子またはハロゲン原子を表し、全ての $Z$ は同じであっても異なっても良い。 $a$ は $0 < a \leq 3$ を満足する数を、 $b$ は2以上の整数を、 $c$ は1以上の整数を表す。)

$E^1$ 、 $E^2$ 、または $E^3$ における炭化水素基としては、炭素原子数1~8の炭化水素基が好ましく、アルキル基がより好ましい。

【0077】一般式  $E^1 \cdot AlZ_3$  で示される有機アルミニウム化合物 (B1) の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム等のトリアルキルアルミニウム；ジメチルアルミニウムクロライド、ジエチルアルミニウムクロライド、ジプロピルアルミニウムクロライド、ジイソブチルアルミニウムクロライド、ジヘキシルアルミニウムクロライド等のジアルキルアルミニウムクロライド；メチルアルミニウムジクロライド、エチルアルミニウムジクロライド、プロピルアルミニウムジクロライド、イソブチルアルミニウムジクロライド、ヘキシルアルミニウムジクロライド等のアルキルアルミニウムジクロライド；ジメチルアルミニウムハイドライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジプロピルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライド、ジヘキシルアルミニウムハイドライド等のジアルキルアルミニウムハイドライド等を例示することができる。好ましくは、トリアルキルアルミニウムであり、より好ましくは、トリエチルアルミニウム、またはトリイソブチルアルミニウムである。

【0078】一般式  $\{-Al(E^2)-O-\}$  で示される構造を有する環状のアルミノキサン (B2)、一般式  $E^3 \{-Al(E^3)-O-\}$   $AlE^3_3$  で示される構造を有する線状のアルミノキサン (B3) における、 $E^2$ 、 $E^3$ の具体例としては、メチル基、エチル基、ノルマルプロピル基、イソプロピル基、ノルマルブチル基、イソブチル基、ノルマルペンチル基、ネオペンチル基等のアルキル基を例示することができる。 $b$ は2以上の整数であり、 $c$ は1以上の整数である。好ましくは、 $E^2$ および $E^3$ はメチル基、またはイソブチル基であり、 $b$ は2~40、 $c$ は1~40である。

【0079】上記のアルミノキサンは各種の方法で作られる。その方法については特に制限はなく、公知の方法に準じて作ればよい。例えば、トリアルキルアルミニウム (例えば、トリメチルアルミニウムなど) を適当な有機溶剤 (ベンゼン、脂肪族炭化水素など) に溶かした溶

液を水と接触させて作る。また、トリアルキルアルミニウム（例えば、トリメチルアルミニウムなど）を結晶水を含んでいる金属塩（例えば、硫酸銅水和物など）に接触させて作る方法が例示できる。

#### 【0080】(C) ホウ素化合物

本発明においてホウ素化合物(C)としては、(C1)一般式  $BQ^1Q^2Q^3$  で表されるホウ素化合物、(C2)一般式  $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$  で表されるホウ素化合物、(C3)一般式  $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$  で表されるホウ素化合物のいずれかを用いることができる。

【0081】一般式  $BQ^1Q^2Q^3$  で表されるホウ素化合物(C1)において、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^3$  はハロゲン原子、炭化水素基、ハロゲン化炭化水素基、置換シリル基、アルコキシ基または2置換アミノ基であり、それらは同じであっても異なっても良い。 $Q^1 \sim Q^3$  は好ましくは、ハロゲン原子、1~20個の炭素原子を含む炭化水素基、1~20個の炭素原子を含むハロゲン化炭化水素基、1~20個の炭素原子を含む置換シリル基、1~20個の炭素原子を含むアルコキシ基または2~20個の炭素原子を含むアミノ基であり、より好ましい $Q^1 \sim Q^3$  はハロゲン原子、1~20個の炭素原子を含む炭化水素基、または1~20個の炭素原子を含むハロゲン化炭化水素基である。さらに好ましくは $Q^1 \sim Q^4$  は、それぞれ少なくとも1個のフッ素原子を含む炭素原子数1~20のフッ素化炭化水素基であり、特に好ましくは $Q^1 \sim Q^4$  は、それぞれ少なくとも1個のフッ素原子を含む炭素原子数6~20のフッ素化アリール基である。

【0082】化合物(C1)の具体例としては、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボラン、トリス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)ボラン、トリス(2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル)ボラン、トリス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ボラン、トリス(2, 3, 4-トリフルオロフェニル)ボラン、フェニルビス(ペンタフルオロフェニル)ボラン等が挙げられるが、最も好ましくは、トリス(ペンタフルオロフェニル)ボランである。

【0083】一般式  $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$  で表されるホウ素化合物(C2)において、 $G^+$ は無機または有機のカチオンであり、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$  は上記の(C1)における $Q^1 \sim Q^3$ と同様である。

【0084】一般式  $G^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$  で表される化合物における無機のカチオンである $G^+$ の具体例としては、フェロセニウムカチオン、アルキル置換フェロセニウムカチオン、銀陽イオンなどが、有機のカチオンである $G^+$ としては、トリフェニルメチルカチオンなどが挙げられる。 $G^+$ として好ましくはカルベニウムカチオンであり、特に好ましくはトリフェニルメチル

カチオンである。 $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ としては、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 3, 5, 6-テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 3, 4, 5-テトラフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3, 4, 5-トリフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(2, 3, 4-トリフルオロフェニル)ボレート、フェニルトリス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、テトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレートなどが挙げられる。

【0085】これらの具体的な組み合わせとしては、フェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、1, 1'-ジメチルフェロセニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、銀テトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルメチルテトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレートなどを挙げることができるが、最も好ましくは、トリフェニルメチルテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレートである。

【0086】また、一般式  $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$  で表されるホウ素化合物(C3)においては、Lは中性ルイス塩基であり、 $(L-H)^+$ はブレンステッド酸であり、Bは3価の原子価状態のホウ素原子であり、 $Q^1 \sim Q^4$  は上記のルイス酸(C1)における $Q^1 \sim Q^3$ と同様である。

【0087】一般式  $(L-H)^+(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$  で表される化合物におけるブレンステッド酸である $(L-H)^+$ の具体例としては、トリアルキル置換アンモニウム、N, N-ジアルキルアニリニウム、ジアルキルアンモニウム、トリアリールホスホニウムなどが挙げられ、 $(BQ^1Q^2Q^3Q^4)^-$ としては、前述と同様のものが挙げられる。

【0088】これらの具体的な組み合わせとしては、トリエチルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウムテトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジエチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-2, 4, 6-ペンタメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、N, N-ジメチルアニリニウムテトラキス(3, 5-ビストリフルオロメチルフェニル)ボレート、ジイソプロピルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、ジシクロヘキシルアンモニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート、トリフェニルホスホニ

10

20

30

40

50

ウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（メチルフェニル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、トリ（ジメチルフェニル）ホスホニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートなどを挙げることができるが、最も好ましくは、トリ（*n*-ブチル）アンモニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレート、もしくは、*N*、*N*-ジメチルアニリニウムテトラキス（ペンタフルオロフェニル）ボレートである。

【0089】〔重合〕本発明においては、上記の遷移金属錯体（A）と、上記（B）および／または上記（C）とを用いてなるオレフィン重合用触媒を用いる。

（A）、（B）2成分よりなるオレフィン重合用触媒を用いる際は、（B）としては、前記の環状のアルミノキサラン（B2）および／または線状のアルミノキサラン（B3）が好ましい。また他に好ましいオレフィン重合用触媒の態様としては、上記（A）、（B）および（C）を用いてなるオレフィン重合用触媒が挙げられ、その際の該（B）としては前記の（B1）が使用しやすい。

【0090】各成分の使用量は通常、（B）／（A）のモル比が0.1～10000で、好ましくは5～2000、（C）／（A）のモル比が0.01～100で、好ましくは0.5～10の範囲にあるように、各成分を用いることが望ましい。各成分を溶液状態もしくは溶媒に懸濁状態で用いる場合の濃度は、重合反応器に各成分を供給する装置の性能などの条件により、適宜選択されるが、一般に、（A）が、通常0.01～500  $\mu\text{mol/g}$ で、より好ましくは、0.05～100  $\mu\text{mol/g}$ 、さらに好ましくは、0.05～50  $\mu\text{mol/g}$ 、（B）が、Al原子換算で、通常0.01～10000  $\mu\text{mol/g}$ で、より好ましくは、0.1～5000  $\mu\text{mol/g}$ 、さらに好ましくは、0.1～2000  $\mu\text{mol/g}$ 、（C）は、通常0.01～500  $\mu\text{mol/g}$ で、より好ましくは、0.05～200  $\mu\text{mol/g}$ 、さらに好ましくは、0.05～100  $\mu\text{mol/g}$ の範囲にあるように各成分を用いることが望ましい。

【0091】本発明で用いる触媒としては、さらにSiO<sub>2</sub>、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>等の無機担体、エチレン、スチレン等の重合体等の有機ポリマー担体を含む粒子状担体を組み合わせて用いてもよい。

【0092】本発明方法の実施に当たって、重合法としては特に制限はなく、例えばバッチ式または連続式の気相重合法、塊状重合法、適当な溶媒を使用しての溶液重合法あるいはスラリー重合法等、任意の方法を使用することができる。溶媒を使用する場合、触媒を失活させないという条件の各種の溶媒が使用可能であり、このような溶媒の例として、ベンゼン、トルエン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の炭化水素；ジクロロメタン、二塩化スチレン等のハロゲン化炭化水素基をあげることができる。

【0093】重合温度については特に制限はなく、一般に-100～250℃、好ましくは-50～200℃が採用される。また、圧力についても制限はないが、一般に10MPa以下、好ましくは0.2MPaから5MPaで実施される。また、重合体の分子量を調製するために水素などの連鎖移動剤を添加することもできる。

【0094】かかる本発明の共重合体は、フィルム、シート、パイプ或いは容器等の成形品に使用することができるが、特にフィルム、シートまたはパイプに好適である。

【0095】フィルム、シートまたはパイプは例えば、円形ダイから熔融させた樹脂を押出し、筒状に膨らませたフィルムを巻き取るインフレーション成形加工や、直線状ダイから熔融させた樹脂を押出し、フィルムまたはシートを巻き取るTダイ成形加工やカレンダー成形加工、ブロー成形加工や射出成形加工、異形押出し成形加工などにより得ることができる。

【0096】かかる本発明の成形品は、柔軟性、弾性回復性に優れた特性を有する。かかる柔軟性や弾性回復性は引張り試験によりヒステリシスカーブを取得することにより調べることができる。

【0097】本発明の共重合体は、他の素材との2層以上の多層フィルム、シートまたはパイプといった形態で使用することも可能である。その際フィルム、シートまたはパイプは、共押出法、ドライラミネーション法、サンドイッチラミネーション法、押出ラミネーション法等公知の各種貼り合わせ方法等により製造できる。他の素材としては、紙、板紙、アルミニウム薄膜、セロハン、ナイロン、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリプロピレン、ポリ塩化ビニリデン、エチレンービニルアルコール共重合体（EVOH）、各種接着性樹脂等公知の素材を用いることができる。

【0098】本発明の成形品には必要に応じて、酸化防止剤、耐候剤、滑剤、抗ブロッキング剤、帯電防止剤、防曇剤、無滴剤、顔料、フィラー等公知の添加剤を含有することができる。また、ラジカル重合法低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、エチレンー $\alpha$ -オレフィン共重合エラストマー、ポリプロピレン等の公知の高分子物質が配合されていてもよい。本発明のフィルムまたはシートは、コロナ放電処理、プラズマ処理、オゾン処理、紫外線照射、電子線照射等の公知の後処理を施すことができる。

【0099】

【実施例】以下、実施例および比較例によって本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はかかる実施例によりその範囲を限定されるものではない。なお、実施例中における重合体の性質は、下記の方法によって測定した。

【0100】極限粘度 $[\eta]$ は、ウペローデ型粘度計を用い、テトラリンを溶媒として135℃で測定した。

【0101】ガラス転移点は、DSC（セイコー電子工

業社製 SSC-5200)を用いて、以下の条件で測定し、その変曲点より求めた。

昇温 20℃～200℃(20℃/分)10分間保持

冷却 200℃～-50℃(20℃/分)10分間保持

測定 -50℃～300℃(20℃/分)

【0102】分子量および分子量分布は、ゲル・パーミューション・クロマトグラフ(Waters製 150-CV)を用い、以下の条件にて求めた。

カラム shodex 806M/S

測定温度 145℃

測定溶媒 オルトジクロロベンゼン

測定濃度 1mg/ml

【0103】重合体中のスチレン単位共重組成および重合体の構造は、<sup>1</sup>H-NMRおよび<sup>13</sup>C-NMR解析により求めた。

<sup>1</sup>H-NMR

装置 日本電子社製 JNM-EX270

測定溶媒 ジクロロメタン-d<sub>2</sub>

測定温度 室温

<sup>13</sup>C-NMR

装置 BRUKER社製 AC250

測定溶媒 オルトジクロロベンゼンと重ベンゼンの85:15(容積比)混合液

測定温度 135℃

【0104】重合体の固体粘弾性は、スペクトロメータ(セイコー電子工業製SDM5600HのDMS200)を用い、以下の条件にて求めた。

試験片 20mm×3.0mm×0.3mmのプレスシート

周波数 5Hz

昇温速度 2℃/分

変位振幅 10μm

【0105】重合体のヒステリシスカーブは、ストログラフ-T(東洋精機製作所製)を用い、以下の条件にて求めた。

試験片 120mm×20mm×0.3mmのプレスシート

引張り速度 200mm/分

引張り倍率 2倍

チャック間距離 60mm

【0106】重合体の屈折率は、180℃で3分間予熱後180℃で3～5MPaの圧力下3分間熱プレスすることにより成形した厚さ100μmのフィルムを、10mm×30mmの大きさに切り取り試験片として、アッベ屈折計 3型(株式会社アタゴ製)を用いて調べた。

【0107】重合体の全ヘイズは、150℃熱プレス機にて5分間予熱後、5分間プレスし、35℃の冷却プレス機にて冷却して得られた厚さ0.3mmのプレスシートについて、ASTM-D-1003に基づき測定した。

# 【0108】実施例1

アルゴンで置換した400mlのオートクレーブ中に予めスチレン11.4ml、ノルボルネンのトルエン溶液(5mol/l)20ml、脱水トルエン105mlを投入後、エチレンを0.8MPa仕込んだ。イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロリド15.5mgを脱水トルエン15mlに溶解したものとトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液[東ソー・アクゾ(株)製、1mol/l]2.5mlを予め混合後仕込み、つづいて、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート80.1mgを脱水トルエン47mlに溶解したものを加え、反応液を60℃で1時間攪拌した。その後、反応液を塩酸(12N)5mlとアセトン1000mlの混合物中に投じ、沈殿した白色固体をろ取した。該固体をアセトンで洗浄後、減圧乾燥した結果、重合体26.85gを得た。この重合体の[η]は、1.30dl/gで、数平均分子量は154,000、分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)は1.9、ガラス転移点は35℃、ノルボルネンの共重組成は15mol%、スチレンの共重組成は16mol%であった。得られた重合体の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルを図1に、固体粘弾性データを図2に、ヒステリシスカーブを図3にそれぞれ示す。ヒステリシスカーブの測定後、試験片は測定前の状態にほぼ100%回復した。また、測定するために作成したプレスシートは非常に透明性の高いものであった。

# 【0109】実施例2

アルゴンで置換した400mlのオートクレーブ中に予めスチレン114ml、ノルボルネンのトルエン溶液(5mol/l)20ml、脱水トルエン6mlを投入後、エチレンを0.8MPa仕込んだ。イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロリド11.6mgを脱水トルエン12mlに溶解したものとトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液[東ソー・アクゾ(株)製、1mol/l]3.0mlを予め混合後仕込み、つづいて、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート72.0mgを脱水トルエン45mlに溶解したものを加え、反応液を60℃で1時間攪拌した。その後、反応液を塩酸(12N)5mlとアセトン1000mlの混合物中に投じ、沈殿した白色固体をろ取した。該固体をアセトンで洗浄後、減圧乾燥した結果、重合体18.34gを得た。この重合体の[η]は、1.25dl/gで、数平均分子量は162,000、分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)は2.0、ガラス転移点は55℃、ノルボルネンの共重組成は15mol%、スチレンの共重組成は36mol%であった。得られた重合体の固体粘弾性を図4に示す。また、得られた重合体の全ヘ

イズは11.8%、屈折率は1.57であった。

#### 【0110】実施例3

アルゴンで置換した400mlのオートクレーブ中に予めスチレン27ml、ノルボルネンのトルエン溶液(5mol/l)48ml、脱水トルエン13mlを投入後、エチレンを0.8MPa仕込んだ。イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロリド3.0mgを脱水トルエン6mlに溶解したものとトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液[東ソー・アクゾ(株)製、1mol/l]2.0mlを予め混合後仕込み、つづいて、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート19.2mgを脱水トルエン24mlに溶解したものを加え、反応液を60℃で1時間攪拌した。その後、反応液を塩酸(12N)2mlとアセトン500mlの混合物中に投じ、沈殿した白色固体をロ取した。該固体をアセトンで洗浄後、減圧乾燥した結果、重合体1.43gを得た。この重合体のガラス転移点は123℃、ノルボルネンの共重合組成は28mol%、スチレンの共重合組成は19mol%であった。

#### 【0111】実施例4

アルゴンで置換した400mlのオートクレーブ中に予めスチレン114ml、ノルボルネンのトルエン溶液(5mol/l)4ml、脱水トルエン34mlを投入後、エチレンを0.8MPa仕込んだ。イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロリド15.5mgを脱水トルエン15mlに溶解したものとトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液[東ソー・アクゾ(株)製、1mol/l]3.0mlを予め混合後仕込み、つづいて、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート96.1mgを脱水トルエン30mlに溶解したものを加え、反応液を60℃で2時間攪拌した。その後、反応液を塩酸(12N)5mlとアセトン1000mlの混合物中に投じ、沈殿した白色固体をロ取した。該固体をアセトンで洗浄後、減圧乾燥した結果、重合体28.04gを得た。この重合体のガラス転移点は39℃、ノルボルネン\*

\*の共重合組成は3mol%、スチレンの共重合組成は48mol%であった。

#### 【0112】実施例5

アルゴンで置換した400mlのオートクレーブ中に予めスチレン114ml、ノルボルネンのトルエン溶液(5mol/l)40mlを投入後、エチレンを0.8MPa仕込んだ。イソプロピリデン(シクロペンタジエニル)(3-tert-ブチル-5-メチル-2-フェノキシ)チタニウムジクロリド15.5mgを脱水トルエン15mlに溶解したものとトリイソブチルアルミニウムのトルエン溶液[東ソー・アクゾ(株)製、1mol/l]3.0mlを予め混合後仕込み、つづいて、N,N-ジメチルアニリニウムテトラキス(ペンタフルオロフェニル)ボレート96.1mgを脱水トルエン30mlに溶解したものを加え、反応液を60℃で2時間攪拌した。その後、反応液を塩酸(12N)5mlとアセトン1000mlの混合物中に投じ、沈殿した白色固体をロ取した。該固体をアセトンで洗浄後、減圧乾燥した結果、重合体34.86gを得た。この重合体のガラス転移点は83℃、ノルボルネンの共重合組成は21mol%、スチレンの共重合組成は46mol%であった。

#### 【0113】

【発明の効果】以上に述べたように、本発明によれば、環境汚染の観点で問題視されているハロゲンを含む構成をとり得る、透明で、柔軟性、耐熱性、耐溶剤性に優れた共重合体が提供される。さらに本発明によれば、該共重合体を極めて効率よく製造する方法、並びに、該共重合体からなる、透明で、柔軟性、耐熱性、耐溶剤性に優れた成形品が提供され、その利用価値は頗る大きい。

#### 【図面の簡単な説明】

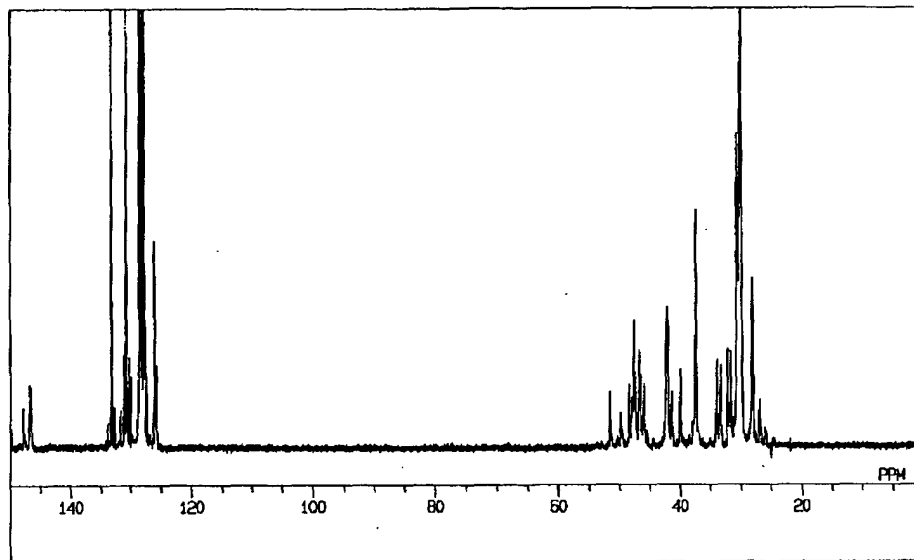
【図1】図1は、実施例1で得られた共重合体の<sup>13</sup>C-NMRスペクトルである。

【図2】図2は、実施例1で得られた共重合体の固体粘弾性を測定したデータである。

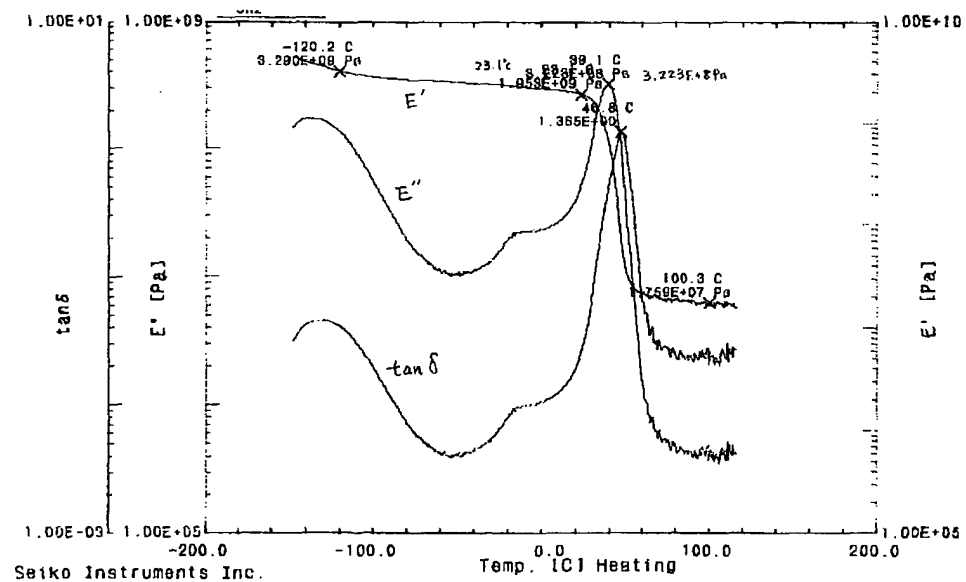
【図3】図3は、実施例1で得られた共重合体のヒステリシスカーブである。

【図4】図4は、実施例2で得られた共重合体の固体粘弾性を測定したデータである。

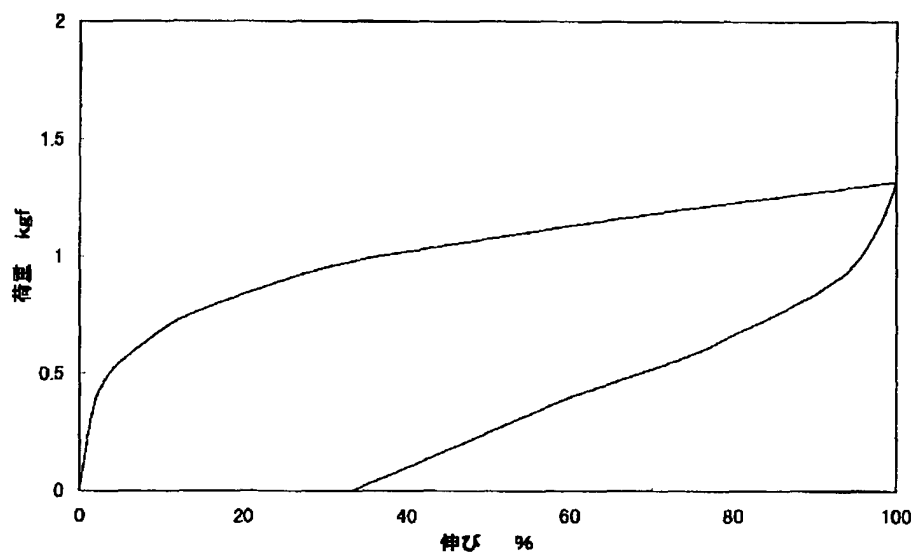
【図 1】



【図 2】



【図3】



【図4】

